

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-007432

(43)Date of publication of application : 14.01.1982

(51)Int.Cl.

C07C 43/04

B01J 29/06

C07C 41/09

(21)Application number : 55-080278

(71)Applicant : NIPPON GOSEI ARUKOOLE KK

(22)Date of filing : 16.06.1980

(72)Inventor : SAITOU YOSHITAKA

## (54) PREPARATION OF DIALKYL ETHER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the titled compound in high yield and selectivity, economically, by the dehydration of a primary or secondary alkyl alcohol in liquid phase using a specific zeolite catalyst which is stable even at high temperature and completely noncorrosive to the apparatus.

CONSTITUTION: In the preparation of an ether having primary or secondary alkyl group by the liquid-phase dehydration reaction of a primary or secondary alkyl alcohol, the reaction is carried out in the presence of a specific zeolite catalyst which is a porous aluminosilicate of formula (M is alkali metal or alkaline earth metal cation, etc.; n is valence number; x and y are variable) wherein said zeolite is ion-exchanged with proton or a trivalent metal cation when the zeolite is a metal cation-aluminosilicate, or is activated by calcination when it is an organic base cation-aluminosilicate.

EFFECT: The catalyst can be easily separated from the reaction products.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭57-7432

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 43/04  
B 01 J 29/06  
C 07 C 41/09

識別記号

庁内整理番号  
7419-4H  
7059-4G

⑬ 公開 昭和57年(1982)1月14日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ ジアルキルエーテル類の製造方法

⑮ 特 願 昭55-80278

⑯ 出 願 昭55(1980)6月16日

⑰ 発 明 者 斎藤熹敬

横浜市港南区野庭町627-1-1

48

⑱ 出 願 人 日本合成アルコール株式会社  
東京都港区虎ノ門2丁目8番10号

⑲ 代 理 人 弁理士 網野誠

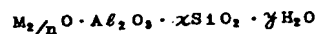
明 細 書

1 発明の名称

ジアルキルエーテル類の製造方法

2 特許請求の範囲

第1級または第2級のアルキルアルコール類を用いて、液相脱水反応により、第1級または第2級のアルキル基を有するエーテル類を製造するに際し、脱水反応用触媒として、一般式、



式中、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の金属カチオン、または有機塩基カチオン、nは該カチオンの価数、xおよびyは変数である。

て表わされる組成を有し、空孔構造を有するアルミノけい酸塩である天然、または合成のゼオライトのうち、

(a) 上記ゼオライトが、金属カチオン・アルミノけい酸塩のゼオライトの場合には、イオン交換法、あるいはイオン交換法と焼成の組合わせにより、プロトン交換または3

価金属カチオン交換されたもの

(b) または、上記ゼオライトが有機塩基カチオン・アルミノけい酸塩のゼオライトの場合には、焼成によつて活性化したもの

(c) あるいは上記(a)と(b)を組み合わせたもののいずれかを使用することを特徴とする、ジアルキルエーテル類の製造方法

3 発明の詳細な説明

本発明は、第1級あるいは第2級のアルキルアルコール類を液相脱水反応により、ゼオライトを触媒として用い、第1級あるいは第2級のアルキル基を有するエーテル類を製造する方法に関する。

従来、触媒の存在下アルコール類の脱水反応によりエーテル類を製造する方法は、気相法あるいは液相法が知られているが、気相法はオレフィン類の副生によりエーテル類の選択率が低いだけでなく、多量のエネルギー消費を要する等の欠点があり、一方液相法は省エネルギー的には優れているが、触媒である酸による装置の

腐食、あるいは反応生成物と触媒の分離操作による装置の複雑化、あるいは高温下では触媒の劣化が早い等の欠点がある。

本発明者は、上記の脱水反応の欠点を克服した、アルコール類の液相脱水反応によるエーテル類の新規な製造法を提供するものである。

アルコール類の気相脱水反応により、相当するエーテル類を合成する際の触媒として、活性アルミナ、シリカアルミナ、等が公知である他、亜鉛、銅、コバルト、ニッケル等の金属塩化物が知られている。これら気相法は、液体であるアルコール類を気化する為に多量のエネルギーを消費するだけでなく、分子内脱水によるオレフィン類の副生が多く、エーテル類の生成選択率が良くない等の欠点がある。

一方液相法によるアルコール類の脱水反应用触媒としては、硫酸あるいはパラトルエンスルホン酸が公知である他、固定床式あるいは懸濁式反应用触媒として、イオン交換樹脂が知られている。硫酸あるいはパラトルエンスルホン酸は、

装置の腐食に多大の注意を払う必要がある他、均一系で用いられる為に触媒と反応生成物との分離に問題があるのでそれだけ装置が複雑になる欠点がある。イオン交換樹脂触媒は、上記の腐食の問題、あるいは、触媒と反応生成物との分離の問題はある程度解決されるが、イオン交換樹脂の性質上、反応温度が150℃以上になるとスルホン基の脱離が生じ始めるので、触媒性能が劣化するだけでなく、装置の腐食や、触媒分解生成物と反応生成物との分離等種々の困難を生ずることは周知である。最近これらの欠点が多少改善されたアルコール類の液相脱水反应用触媒として、けいタングステン酸、りんタングステン酸あるいはほうタングステン酸等のヘテロポリ酸およびその金属酸性塩触媒が開示された(特開昭54-14908)。

けいタングステン酸等は、かなり強い酸であり、装置の腐食の問題が完全に解決されず、装置材料として通常の炭素鋼では腐食の為使用不可能であるので、ステンレス鋼が提案されているが、

長期間の高温での使用に対しては、なお問題がある他均一反応系で使用されるので触媒と反応生成物との分離の問題等の解決にも困難が伴う。

エーテル類の合成を直接の目的とはしていないが各種ゼオライトの固体酸性あるいは細孔構造等の物性の研究においては、アルコール類の気相脱水反応によるエーテル類やオレフィン類の生成についてジャーナル・オブ・カタリシス(JOURNAL OF CATALYSIS)、第8巻、8~13頁(1967)、ジャーナル・オブ・カタリシス(JOURNAL OF CATALYSIS)、第1巻、307~312頁(1962)、早稲田大学理工学研究所報告第69号、35~41頁(1975)、ザ・ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサィティ(THE JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY)、第83巻、3536~3537頁(1961)あるいは、ドクラディ・アカデミー・ナウカ・ベロルスカヤエスエスアール(Доклады Академии Наук СССР)第14巻、第6号、

523~525頁(1970)等の研究報告がなされている。

これらの研究報告によれば各種ゼオライト触媒は、気相脱水反応において従来の活性アルミナあるいは、シリカアルミナ等に比較して、脱水活性は高いが、いずれの場合もオレフィン類の生成に対して有利であり、むしろエーテル生成反応は副反応的に考えられているものがほとんどである。これに対してジエチルエーテルの合成を目的としてゼオライト触媒を用いたエタノールの気相脱水反応によるジエチルエーテルの製造に際し、エチレン生成の欠点を克服する為に、反応系にヨウ化エチルを添加する事によりジエチルエーテルの収率を向上させ得る事が最近になつて報告された。(イズベスチヤ・アカデミー・ナウカ・エスエスエスアール・セリア・キミチエスカヤ(ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ) 1979年第1号 196~199頁)

しかしながら、本反応はヨウ化エチルとエタノールの反応でありヨウ素は助触媒として作用し、

本質的にはエタノールの脱水反応によるジエチルエーテルの合成法ではない。

又エチレン生成もかなり多く、選択率も満足できるものではないし、ヨウ化エチルの如き高価な試薬を使用するのは工業的にも問題があり、ヨウ素による装置の腐食についても考慮しなければならないという欠点がある。いずれにしてもこれら各種ゼオライトを触媒とした脱水反応は、気相反応に関するものだけで、アルコール類の液相下における脱水反応に使用し、相当するエーテル類を製造する方法は現在まで全く見当たらない。

本発明者は、第1級または第2級のアルキルアルコール類を液相下で脱水反応により、第1級または第2級のアルキル基を有するエーテル類を製造する方法において、(1)高収率で高温においてもオレフィン等の副生成物が極めて少なく、(2)装置材料としてステンレス鋼の使用を要せず、通常の炭素鋼を用いて反応の遂行が可能で、(3)触媒と反応生成物との分離が極めて簡

問題が解決されるという工業上の顕著な利点もある。

以下本発明を詳述する。

本発明に使用される原料アルコール類は、第1級または第2級のアルキルアルコール類で特に限定はない。例えばメタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、イソブタノール、第2級ブタノール、ノルマルペンタノール、イソペンタノール、第2級ペンタノール等がある。

本発明にいうゼオライト触媒は、一般式、



(式中、Mは金属カチオンまたは有機塩基カチオン、nは該カチオンの価数、zおよびyは変数である。)

で表わされる組成を有し、空孔構造を有するアルミノけい酸塩で天然物、例えば沸石、活性白土等あるいは人工的に公知方法(原伸宜、高橋浩「ゼオライトー基礎と応用」講談社24~57頁(1975))により合成されるゼオライトを包含す

る。単な触媒を鋭意探求した結果、ゼオライトを触媒として液相下で反応を行なうことにより、上記課題の全てが解決されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明の目的は第1級または第2級のアルキルアルコール類を液相下で脱水反応により、第1級または第2級のアルキル基を有するエーテル類を製造するに際し、触媒としてゼオライトを使用し、反応温度140~250℃で、反応系が液相となるような加圧条件下で行ない、高収率でかつ高選択率で第1級または第2級のアルキル基を有するエーテル類を製造することにある。特に本発明の特徴は触媒であるゼオライトは高温(500℃以上)においても安定であり、固体酸であるので腐食の問題は全くなく、粒状に成型されたものは固定床式反応用触媒として適当であり、粉末状のものは懸濁式反応用触媒として適当であるので、反応生成物と触媒の分離については特別な装置を必要とせず、それだけ簡単な装置でよく、上述の如き種々の重要な

る。ゼオライトの鉱物学的分類は、例えばホウフツ石(analcime)群、ホーージャサイト(faujasite)群、シャバサイト(chabazite)群、ソーダフツ石(natrolite)群、ジュウジフツ石(phillipsite)群、モルデナイト(mordenite)群の沸石群等がある。

本発明で用いられるゼオライト触媒はいずれのものでもよいが、好ましくは通常市販されている合成ゼオライトから選ぶのが好適である。例えば、ホーージャサイト群のうち、A型、X型およびY型、モルデナイト群のうちモルデナイト型、シャバサイト群のうちL型が好適に使用される。特に好ましくは、ホーージャサイト群のうちX型およびY型、モルデナイト群のうちモルデナイト型が好適である。

炭素数3以上のアルコール類の脱水反応においては空孔構造の大きなX型のホーージャサイト、Y型のホーージャサイト、L型のシャバサイト等が特に好適である。

ゼオライトは通常一般式のMの金属カチオン

がアルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルミノけい酸塩として、天然に産出するか人工的に合成されているが、これらのアルカリ金属またはアルカリ土類金属カチオンは、比較的容易に他の金属カチオンあるいはプロトンあるいはアンモニウムイオン等とイオン交換する特性を有していることが知られている。

この場合全てのアルカリ金属またはアルカリ土類金属カチオンが交換されることは余りないことは周知である。このイオン交換法によつて、種々の金属カチオンあるいはプロトンあるいはアンモニウムイオン等でイオン交換された。イオン交換ゼオライト触媒も本発明方法の触媒として包含される。

またアルカリ金属やアルカリ土類金属カチオン等の塩基を用いず、有機塩基カチオン、例えばテトラエチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、ペンジルトリフェニルホスホニウム等を

使つてもゼオライトの合成ができることが知られており、これらの有機塩基カチオンのアルミノけい酸塩として合成されるゼオライトを焼成することにより活性化したものも本発明方法の触媒として包含される。

本発明方法に用いられるゼオライト触媒は、プロトンあるいは三価金属カチオン例えば、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Yt)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、プロメチウム(Pm)、サマリウム(Sm)、ユウロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)、等の希土類<sup>三価</sup>金属カチオン、アルミニウム、鉄あるいはクロム等の三価金属カチオンを通常公知のイオン交換法(ジャーナル・オブ・カタリシス第8巻8~13頁(1967)(前出))によるイオン交換ゼオライト触媒が好適に使用できる。

又市販品の中から選ぶこともできる。

特にプロトン交換ゼオライト(以後H型と云う)はアンモニウム塩水溶液、例えば塩化アンモニウム、硫酸アンモニウムあるいは硝酸アンモニウム等を用いてイオン交換し、 $\text{NH}_4$ カチオン交換ゼオライト( $\text{NH}_4$ 型と以後省略する)とした後、200~600℃で焼成することにより、アンモニアを脱離させて $\text{NH}_4$ 型からH型とすることにより作られる他、モルデナイト型ゼオライトの如く(モルデナイトと以後省略する)酸に対して安定なゼオライトは、鉱酸水溶液、例えば塩酸、硫酸あるいは硝酸水溶液等を用いてイオン交換を行ない直接H型とすることができる。鉱酸によりH型としたモルデナイトは通常脱アルミニウムを伴うが、空孔構造は破壊されずなおゼオライト特性を有する事は公知である。

(生産研究第31巻589~592頁(1979))

この脱アルミニウムH型モルデナイトも本発明方法に包含される。特に脱アルミニウムH型モルデナイトは炭素数1あるいは2のアルコール類の脱水反応においては極めて高い活性と選択

率を示し好適であるが、強い固体酸性を有するために炭素数3以上のアルコール類では異性化反応が顕著となり選択率を悪化させるので、他のプロトンあるいは三価金属カチオン交換のゼオライトあるいは有機塩基カチオンのアルミノけい酸塩として合成されるゼオライトの方が有利である。

通常これらイオン交換したゼオライトは空気気流中、あるいは不活性ガス雰囲気中で100~700℃で乾燥あるいは焼成して活性化した後使用することが好ましい。もちろん市販品ですでに活性化処理してあるものはそのまま使用してもかまわない。好ましい焼成温度は各種ゼオライトにより異なるが、通常公知方法により活性化すればよい。これらゼオライト触媒は本来固体酸であるので装置の腐食は全く心配なく、かつ高温においても安定であるので、極めて優れた触媒であることが確められた。

本発明方法の実施の態様は液相の存在する条件であれば、懸濁式反応器あるいは固定床式反

応器を用いて、回分式あるいは連続式のいずれの方法を用いてもよい。本発明方法を懸濁式で行なう場合、触媒の形態は粉末状あるいは粒状に成型されたもののどちらでもよい。

この場合の触媒使用量は、原料の第1級または第2級のアルキルアルコールに対して、0.1～20重量%であり、0.1重量%以上の添加の効果を示し、20重量%以上使用しても何ら差し支えないが経済的には不利である。

反応温度は140～250℃、好ましくは160～230℃が好適である。反応温度が140℃より低いと反応速度が遅くなるので、大きな反応装置が必要であるばかりでなく多量の触媒を必要とするので経済的に不利である。反応温度が250℃より高いと、反応速度は早められるが、オレフィン類の副生が多くなり、選択率が悪くなるだけでなく、液相を存在させるために高圧を必要とするのでそれだけ高価な装置を建設しなければならないので不利である。

反応圧力は原料の第1級または第2級のアルキ

ルアルコール類が反応温度条件で液相として存在するのに必要な圧力（通常原料アルコールの蒸気圧以上）を不活性ガス、原料アルコール蒸気あるいは副生されるオレフィン等で加圧してやればよい。反応時間は、触媒量、反応温度等により大きく変化するが、通常0.1～10時間が工業的には好適である。

本発明の方法で使用する触媒は高温下でも極めて安定であるばかりでなく、従来気相反応ではオレフィン類が多く生成していたが液相下で使用すると第1級アルキルアルコール類ではオレフィン等の副生が極めて少なく高選択性であるので副生オレフィンを予め原料アルコールと共に仕込む必要は特にないが第2級アルキルアルコール類の如く本質的に分子内脱水によりオレフィンを生成しやすいアルコール類の場合は、アルキルアルコール類の炭素数及び炭素骨格に相当するモノオレフィン類を予め仕込んで反応せしめる公知方法で行なえばオレフィン副生は反応平衡的に抑えることができる。

本発明方法を固定床式で行なう場合触媒の形態は、粉末状あるいは粒状に成型されたもののどちらでもよいが、好ましくは粒状に成型されたものが好適である。反応温度<sup>および</sup>反応圧力は、懸濁式の場合と同一条件が好ましい。即ち、反応温度140～250℃、好ましくは160～230℃が好ましい。

反応圧力は原料の第1級または第2級のアルキルアルコール類が反応温度条件下で液相として存在するのに必要な圧力（通常原料アルコールの蒸気圧以上）を加圧してやればよい。

反応空間速度（LHSV、単位時間における原料アルコールの注入量（ $\text{m/hr}$ ）を触媒の見掛け充填容量（ $\text{m}$ ）で除したものは、通常0.1～20 $\text{hr}^{-1}$ が好適である。固定床式で反応を行なうと反応混合物と触媒との分離の為の装置は全く必要とせず、かつ連続化が極めて容易である。

以上本発明方法の要点を説明したが、本発明方法は、高温でも安定で酸による腐食の心配の全くないゼオライト触媒を液相下で使用するこ

とにより高収率かつ高選択率で脱水反応を行なうことができ、反応混合物と触媒との分離が容易で装置の腐食の心配のない極めて経済的で省エネルギーで安定した方法である。

本発明を更に具体的に示す為に、以下触媒製造例、実施例および比較例をあけて説明するが本発明はこれらの実施例等に限定されるものではない。

#### 触媒製造例1

市販の粉末のナトリウム型モルデナイト（触媒化成社製）15gに1N塩酸水溶液300mlを加え80～90℃で2時間攪拌しながらイオン交換および脱アルミニウムを行ない分別後、塩素イオンが検出されなくなるまで水洗を繰り返えし、120℃で3時間乾燥させた。このイオン交換処理を3回繰り返えした後、120℃で一夜乾燥させて脱アルミニウムプロトン交換モルデナイト触媒を製造した。プロトン交換量は99モル%以上であつた。本方法により製造された触媒を以後HM-A6と

略す。

#### 触媒製造例 2

市販のペレット状に成型されたアンモニア交換 Y ホージヤサイト (ユニオン・カーバイド社製商品名 SK 609, 形状  $3.2 \text{ mm } \phi \times 5 \text{ mm}$ ) を  $500^\circ\text{C}$  で 3 時間空気気流中で焼成し、プロトン交換 Y ホージヤサイト触媒を製造した。本方法により製造された触媒を以後 HY と略す。

#### 触媒製造例 3

市販の粉末のナトリウム型モルデナイト (前出) 15 g に 1 N 塩化アンモニウム水溶液 300 ml を加え、 $80 \sim 90^\circ\text{C}$  で 2 時間攪拌しながらイオン交換を行ない、戸別後塩素イオンが検出されなくなるまで水洗を繰り返えし、 $120^\circ\text{C}$  で 3 時間乾燥させた。このイオン交換処理を 3 回繰り返えして、アンモニア交換モルデナイトとし、 $600^\circ\text{C}$  で 3 時間空気気流中で焼成しプロトン交換モルデナイト触媒を製造した。プロトン交換量は、99 モル% 以上であつた。

なくなるまで水洗を繰り返えし、 $120^\circ\text{C}$  で 3 時間乾燥させた。このイオン交換処理を 3 回繰り返した後  $400^\circ\text{C}$  で 3 時間空気気流中で焼成し、アルミニウム交換 Y ホージヤサイト触媒を製造した。アルミニウム交換量は 66 モル% であつた。本方法で製造した触媒を以後 AXY と略す。

#### 触媒製造例 4

市販の粉末のナトリウム型 Y ホージヤサイト (前出) 15 g に 1 N 塩化銅(II)水溶液 300 ml を加え  $80 \sim 90^\circ\text{C}$  で 2 時間攪拌しながらイオン交換を行ない戸別後、塩素イオンが検出されなくなるまで水洗を繰り返えし、 $120^\circ\text{C}$  で 3 時間乾燥させた。この処理を 3 回繰り返した後、 $400^\circ\text{C}$  で 3 時間空気気流中で焼成し銅交換 Y ホージヤサイト触媒を製造した、銅交換量は 71 モル% であつた。本方法で製造した触媒を以後 CuY と略す。

#### 実施例 1

た。本方法で製造された触媒を以後 HM と略す。

#### 触媒製造例 4

市販の粉末のナトリウム型 X ホージヤサイト (昭和ユニックス社製商品名 13 X) 15 g に 1 N 塩化ランタン水溶液 300 ml を加え  $80 \sim 90^\circ\text{C}$  で 2 時間攪拌しながらイオン交換を行ない戸別後、塩素イオンが検出されなくなるまで水洗を繰り返えし、 $120^\circ\text{C}$  で 3 時間乾燥させた。このイオン交換処理を 3 回繰り返えした後、 $400^\circ\text{C}$  で 3 時間空気気流中で焼成し、ランタン交換 X ホージヤサイト触媒を製造した。ランタン交換量は 87 モル% であつた。本方法で製造された触媒を以後 LaX と略す。

#### 触媒製造例 5

市販の粉末のナトリウム型 Y ホージヤサイト (ユニオン・カーバイド社製商品名 SK 40) 15 g に 1 N 塩化アルミニウム水溶液 300 ml を加え  $80 \sim 90^\circ\text{C}$  で 2 時間攪拌しながらイオン交換を行ない、戸別後塩素イオンが検出され

内容積 500 ml の攪拌機付オートクレーブにエタノール 200 g および製造例 1 で示した HM-AE 触媒 10 g を仕込み、窒素置換後  $210^\circ\text{C}$  で 2 時間反応させ冷却後、生成物をガスクロマトグラフィーで分析したところジエチルエーテルが 123.2 g 生成していた。エタノールのジエチルエーテルへの転化率は 76.6 モル% であつた。副生成物はエチレンおよび水が検出された。水を除くジエチルエーテルの選択率は 99.0 モル% であつた。

#### 実施例 2

実施例 1 と同一装置にイソプロパノール 200 g および製造例 2 で示した HY 触媒 10 g を仕込み、窒素置換後、再びプロピレンで置換し、 $4 \text{ Kg/cm}^2$  になるまでプロピレンで加圧した後、 $190^\circ\text{C}$  で 2 時間反応させた。冷却後生成物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ジイソプロピルエーテルが 49.9 g 生成していた。イソプロパノールのジイソプロピルエーテルへの転化率は 29.3 モル% であつた。



副生成物は予め充填してあつたプロピレンおよび水を除いて検出されなかつた。

## 実施例 3

実施例 1 と同一装置にノルマルプロパノール 200 g および製造例 2 で示した HY 触媒 10 g を仕込み、窒素置換後 190 °C で 2 時間反応させた。冷却後生成物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ジノルマルプロピルエーテルが 29.4 g 生成していた。

ノルマルプロパノールのジノルマルプロピルエーテルへの転化率は 17.3 モル % であつた。副生成物は水、プロピレン、イソプロパノール、イソプロピルノルマルプロピルエーテルが検出された。水を除くジノルマルプロピルエーテルの選択率は 94.4 モル % であつた。

## 実施例 4

実施例 1 と同一装置にノルマルブタノール 200 g および市販のペレット状に成型された希土類金属交換 Y ホー ジヤ サイト (ユニオン・カーバイド社製、商品名 SK 500、形状 1.6

φ × 3 mm, 本触媒を以後 REY と略す) 10 g をそのまま仕込み、窒素置換後、190 °C で 2 時間反応させた。冷却後生成物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ジノルマルブチルエーテルが 27.2 g 生成していた。ノルマルブタノールのジノルマルブチルエーテルへの転化率は 15.5 モル % であつた。副生成物は水、第 2 級ブタノール、ノルマルブチル第 2 級ブチルエーテル、ノルマルブチル第 3 級ブチルエーテル、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、1-ブテン、イソブテンが検出された。水を除くジノルマルブチルエーテルの選択率は 81.0 モル % であつた。

## 実施例 5 ~ 10

実施例 1 と同一装置を用いてエタノール 200 g とそれぞれ各種ゼオライト触媒 10 g を仕込み、窒素置換後、それぞれ反応温度 190 °C で 2 時間反応させてエタノールよりジエチルエーテルの合成を行なつた。

冷却後実施例 1 と同様の分析をした。結果を

表 - 1 に示す。

表 - 1

実施例 No	触 媒		エタノールのジエチル エーテルへの転化率 モル %	ジエチルエー テルの選択 率・モル %
	種 類	製造例 No		
5	HM-AE	1	55.7	99.5
6	HY	2	22.5	99.9
7	HM	3	24.2	99.1
8	REY	市販品そ のまま使 用	24.2	99.9
9	LaX	4	28.5	99.9
10	AEY	5	7.0	99.9

## 実施例 11 ~ 13

実施例 1 と同一の装置を用いて、エタノール 200 g を仕込み、HM-AE 触媒を用いて、触媒使用量、反応温度等の反応条件を変えてそれぞれ窒素置換後 2 時間反応させエタノールよりジエチルエーテルの合成を行なつた。

冷却後実施例 1 と同様に分析した。

結果を表 - 2 に示す。

表 - 2

実施例 No	HM-AE 触 媒使用量 g	反応温度 °C	エタノールのジ エチルエーテル への転化率 モル %	ジエチルエーテル の選択率 モル %
11	1.5	190	25.0	99.8
12	10	160	18.3	99.9
13	10	230	77.2	97.8

## 比較例 1 ~ 3

実施例 1 と同一装置を用いそれぞれ触媒として、市販のシリカアルミナ (日揮化学製、商品名 N 631 - HN)、CuY (製造例 6)、ナトリウム型 Y ホー ジヤ サイト (ユニオン・カーバイド社製、商品名 SK 40、以後 NaY と略す) 10 g を仕込み実施例 5 ~ 10 と同様の方法でエタノールよりジエチルエーテルの合成をそれぞれ行なつた。

冷却後、実施例 1 と同様の方法で分析した。

結果を表 - 3 に示す。表 - 1、2、3 より本発明の触媒が高活性を有する事が明らかである。

表 3

比較例 No.	触 媒		エタノールのジエ チルエーテルへの 転化率 モル%	ジエチルエーテ ルの選択率 モル%
	種 類	製造例		
1	シリカアルミナ	市販品	5.9	99.7
2	CaY	6	4.1	99.9 濃
3	NaY	市販品	0	—

※ 副反応生成物として水、エチレン以外にアセトアルデヒド、ジエチルアセタール、エタンが検出された。

## 実施例 14

内径が 10 mm φ で長さが 600 mm のステンレス製固定床式反応管に、粉碎し 10 ~ 16 メッシュにした HY 触媒 35 g を充填し、反応温度 200 °C、LHSV 1 hr<sup>-1</sup>、反応圧力 40 Kg/cm<sup>2</sup>G (エタノールの 200 °C での蒸気圧 28.8 Kg/cm<sup>2</sup>A) で連続反応によりエタノールより、ジエチルエーテルの合成を行なった。反応開始後 6.5 時間経過した後にサンプリングし実施例 1 と同様の方法で分析したところ、エタノールのジエチルエーテルへの 1 回通過の転化率は 70.0

モル%であつた。

副生成物は水とエチレンが検出された。水を除くジエチルエーテルの選択率は 99.7 モル%であつた。

特許出願人 日本合成アルコール株式会社

代理人 網 野 誠